

51

Int. Cl. 2:

C09 J 7/02

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 55 133 A1

Eintragung

11

Offenlegungsschrift 24 55 133

21

Aktenzeichen:

P 24 55 133.5

22

Anmeldetag:

21. 11. 74

43

Offenlegungstag:

26. 5. 76

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Selbstklebebändern oder -folien

71

Anmelder:

Beiersdorf AG, 2000 Hamburg

72

Erfinder:

Gleichenhagen, Peter, Dipl.-Chem. Dr.;
Karmann, Werner, Dipl.-Chem. Dr.; 2000 Hamburg

DT 24 55 133 A1

Beiersdorf Aktiengesellschaft
Hamburg

Verfahren zur Herstellung von Selbstklebebändern
oder -folien

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Selbstklebebändern oder -folien hoher Scherfestigkeit, bei dem eine gegebenenfalls mit Klebharzen, Weichmachern und/oder anderen Zusatzstoffen versetzte Klebmasse auf der Basis von Acrylsäureester-Homo- oder -Copolymerisaten (hergestellt in Form von Perlpolymerisaten und vor dem Auftrag versetzt mit jeweils einer geringen Menge eines Inhibitors sowie eines flüssigen monomeren mehrfunktionalen Esters der Acryl- oder Methacrylsäure mit mindestens zwei Ester-Gruppen im Molekül) im geschmolzenen Zustand auf eine biegsame Unterlage aufgetragen und auf dieser durch Bestrahlung mit energiereichen Strahlen vernetzt wird.

Selbstklebebänder oder -folien, die zur Entfaltung ihrer Klebwirkung keiner Aktivierung durch Wasser, organische Lösungsmittel oder Wärmeanwendung bedürfen, sondern bereits auf leichten Finger- oder Handdruck auf Unterlagen unterschied-

licher Art einwandfrei haften, werden für die verschiedensten Zwecke verwendet, so z.B. als Elektroisolierbänder, als medizinische Pflaster und für Verpackungszwecke.

Als Selbstklebemassen (Haftkleber) bzw. als wesentliche Komponente zu ihrer Herstellung können sehr verschiedenartige natürliche und synthetische Polymere verwendet werden. Beispiele hierfür sind: Kautschuk-Harz-Gemische, Homopolymere aus Acrylsäureestern und deren Copolymerisate mit anderen radikalisch polymerisierbaren Monomeren, wie Acrylnitril, Vinylacetat und ungesättigte Säuren, z.B. Acrylsäure, Mischpolymere aus Olefinen und Diolefinen sowie deren Copolymere mit Vinyläthern, Homo- und Copolymere aus Vinyläthern und Vinylestern. In vielen Fällen werden derartige Polymere, die als solche bereits haftklebende Eigenschaften haben können oder aber nichtklebende Produkte darstellen, vor ihrer Verwendung als Haftkleber zur Modifizierung ihrer Eigenschaften mit Harzen und/oder Weichmachern sowie gegebenenfalls zusätzlich mit Füllstoffen versetzt. Selbstklebemassen auf der Basis von Polyacrylsäureestern oder Acrylsäureester-Copolymerisaten, die sich durch eine gute Beständigkeit gegen Sauerstoff- und Lichteinwirkung auszeichnen und zudem sehr hautverträglich sind, werden in zunehmendem Maße zur Herstellung von selbstklebenden Artikeln der verschiedensten Art verwendet.

Der Auftrag der Selbstklebemassen auf die Unterlagen erfolgt üblicherweise in Form von Lösungen der Polymerisate in einem organischen Lösungsmittel oder in Form von wäßrigen Dispersionen. Durch Abdunsten des Lösungs- oder Dispersionsmittels wird der Haftklebefilm auf der Unterlage erzeugt.

Die Verwendung von Lösungen zum Beschichten von Unterlagen erfordert zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel den Einsatz teurer Maschinen, deren Aufstellung viel Raum in Anspruch nimmt, sowie den Bau von Absaugkanälen großer Leistung. Trotz

beträchtlicher Aufwendungen für die dafür vorgesehenen Anlagen zur Rückgewinnung der Lösungsmittel sind erhebliche Lösungsmittelverluste häufig unvermeidbar. Die Produktionsgeschwindigkeit der auf solche Weise hergestellten Selbstklebeblätter oder -folien wird im wesentlichen Umfang durch die vergleichsweise geringe Trocknungskapazität der Anlage begrenzt. Hinzu kommt als weiterer Nachteil dieser Beschichtungsart, daß die meisten der für diesen Zweck in Betracht kommenden Lösungsmittel leicht brennbar sind und ihre Dämpfe mit Luftsauerstoff explosive Gemische bilden, die explosionsgeschützte Maschinen und Arbeitsräume erforderlich machen, wobei diese Räume in der Regel, zur Vermeidung einer Funkenbildung durch elektrostatische Aufladung, stark befeuchtet werden müssen. Da die Lösungsmittel mindestens 50 % der streichfähigen Auftragsmasse ausmachen, verteuern sie außerdem Herstellung und Transport der Massen.

Demgegenüber hat die Verwendung wäßriger Dispersionen anstelle von Lösungen zum Auftragen der Klebmittel-Polymerisate oder -Copolymerisate - abgesehen davon, daß dies bei wasser- und wasserdampfdurchlässigen Unterlagematerialien besonders lange Trocknungszeiten erforderlich macht - trotz etwas besserer Wirtschaftlichkeit wiederum den Nachteil, daß die zur Herstellung der Dispersionen verwendeten wasserlöslichen, nichtflüchtigen oberflächenaktiven Substanzen (Emulgatoren) oder Stabilisatoren sich häufig ungünstig auf die Wasserfestigkeit der nach dem Trocknen auf der Unterlage gebildeten Klebschicht auswirken. Zudem lassen sich zur Zeit noch nicht alle Qualitätsmerkmale der aus einer Lösung hergestellten Klebschichten mit entsprechenden filmbildenden Schichten aus Dispersionen nachstellen, da bei der Filmbildung auf der Unterlage die in der Beschichtung verbleibenden Dispersionshilfsstoffe die Klebeigenschaften herabzusetzen pflegen.

Neuerdings werden in verstärktem Maße zur Herstellung von Selbstklebebändern oder -folien Haftklebemassen, sog. Schmelzhaftkleber, vorgeschlagen, die unter Verwendung eines Walzenauftragswerks oder einer Extrusionsvorrichtung mit Breitschlitzdüse in gewünschter Schichtstärke aus der Schmelze direkt auf das Unterlagematerial geschichtet werden. Der Auftrag einer Selbstklebemasse im geschmolzenen Zustand weist gegenüber dem Auftrag in Form einer Lösung oder Dispersion erhebliche Vorteile auf. Der kostspielige Aufwand für die Trocknung entfällt. Dadurch bedingt können hohe Produktionsgeschwindigkeiten erzielt werden.

Für dieses Auftragsverfahren sind eine Reihe spezieller Haftkleber entwickelt worden, die zwecks Verarbeitung aus der Schmelze bestimmte Voraussetzungen erfüllen müssen. So müssen derartige im geschmolzenen Zustand auftragbare Haftklebemassen im Temperaturbereich von etwa 140 bis 200° C Viskositäten aufweisen, die einen Wert von 100 000 cp nicht wesentlich überschreiten und befähigt sein, thermische Beanspruchungen über längere Zeit ohne wesentliche Veränderungen zu überdauern. Dabei dürfen vor allem keine Verharzungen oder Vernetzungen auftreten. Beispiele für derartige Schmelzhaftkleber sind: Copolymerisate aus Äthylen und Vinylacetat im Gemisch mit Harzen oder mit viskositätserniedrigenden und Klebrigkeit erteilenden Mitteln (US-PS 2 485 248; DT-OS 1 931 951; DT-OS 2 044 497; DT-OS 2 159 124), Copolymerisate aus Vinylacetat und Vinylaurat mit Zusatz von Wachsen (DT-OS 1 940 479), Styrol-Butadien-Mischpolymerisate, die mit Harzestern und Plastifizierungsmitteln abgemischt werden (DT-OS 2 023 555), Mischungen von einem Blockcopolymer aus Styrol und Butadien oder Isopren mit Polypropylen und/oder verschiedenen Harzen und Weichmachern (GB-PS 1 252 604; GB-PS 1 252 605; GB-PS 1 252 606).

Die bekannten Schmelzhaftkleber zeigen mehr oder weniger ausgeprägt eine Reihe von Nachteilen: Zwar widerstehen die meisten bekannten Schmelzhaftkleber der thermischen Beanspruchung bei ihrer Verarbeitung. Allgemein leidet jedoch die Qualität der unter Verwendung von Schmelzhaftklebern durch Auftrag aus der Schmelze auf biegsame Unterlagen hergestellten selbstklebenden Artikel unter einer relativ geringen Kohäsion der klebenden Beschichtung, so daß der Einsatz dieser Kleber nur bei solchen Produkten sinnvoll ist, bei denen die Kohäsion der Selbstklebeschicht für die weitere Verwendung solcher Klebebänder von untergeordneter Bedeutung ist. Dieser wesentliche Nachteil der Schmelzhaftkleber beruht in ihrem Aufbau. Da nämlich zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit solcher Schmelzhaftkleber im geschmolzenen Zustand sowie zur Vermeidung von Zersetzungen bei Anwendung sehr hoher Temperaturen eine niedrige Viskosität der Schmelze erwünscht ist, müssen die Zeitstandwerte (Maß für die Scherfestigkeit) der mit solchen Selbstklebemassen erzielten Verklebungen zwangsläufig - vor allem bei höheren Anwendungstemperaturen - ebenfalls niedrig ausfallen. Bedingt durch die geringe Kohäsion der Klebschicht der unter Verwendung solcher Schmelzhaftkleber hergestellten Selbstklebebänder bleiben nach dem Aufkleben auf einem Gegenstand beim Abziehen oder Ablösen eines solchen Bandes von der beklebten Fläche häufig Rückstände auf dem Substrat zurück. Es ist somit in vielen Fällen - selbst von glatten Oberflächen - kein rückstandsloses Abziehen des Klebebandes möglich. Zusätzlich erhöhen sich die Klebkräfte nach längerer Verklebungszeit häufig durch Aufziehen der Klebeschichtung auf das Substrat (kalter Fluß), wodurch ein sauberes Ablösen des Klebestreifens ebenfalls behindert wird. Schließlich ist die Anwendung von vielen der bekannten Schmelzhaftkleber in Verbindung mit porösen Unterlagen, z.B. Geweben, problematisch, weil die Klebeschichtung bei der Lagerung in Ballenform langsam in die Poren gedrückt wird, so daß nach einiger Zeit die Klebmasse auf der Rückseite des Unterlagematerials austreten kann. Mit einer

Vernetzung der Klebmasse nach erfolgter Beschichtung, wie sie bei Klebmassen, die in Form einer Lösung oder Dispersion aufgetragen werden, häufig durchgeführt wird, können die gravierenden Nachteile der beschriebenen Schmelzhaftkleber zwar grundsätzlich beseitigt werden; jedoch ist die üblicherweise hierfür angewendete thermische Vernetzung bei Schmelzhaftklebern nicht anwendbar.

Es ist bekannt, daß viele Polymere mittels energiereicher Strahlung (UV-Strahlung; β -, γ -, α -, n -Strahlung) vernetzt werden können.

So ist eine Möglichkeit zur Vernetzung von Polymeren bei gleichzeitiger Verwendung geeigneter Sensibilisatoren oder Photoinitiatoren durch optische Strahlung (UV-Strahlung) gegeben, die auch auf Haftschnelzkleber anwendbar ist. Dieses Verfahren ist jedoch auf durchsichtige Klebmassen beschränkt, die wenig oder keine Füllstoffe enthalten. Bei Verwendung stabiler Sensibilisatoren ist es zudem schwierig, zu verhindern, daß die Vernetzungsreaktionen bei der Einwirkung von Tageslicht auf das Klebeband über das gewünschte Maß hinaus weiterlaufen und zu einer Verschlechterung der Selbstklebeeigenschaften führen. Andererseits sind Photoinitiatoren, die durch Lichteinwirkung zersetzt werden, im allgemeinen auch thermisch aktivierbar, so daß eine Verarbeitung aus der Schmelze nicht möglich ist.

Für die Vernetzung mit energiereichen Strahlen ist es in Anbetracht der Tatsache, daß die bisher zur Erzielung eines erwünschten vorteilhaften Vernetzungsgrades erforderlichen Strahlendosen bei den meisten Polymeren unwirtschaftlich hoch sind und in vielen Fällen von einem unerwünschten Abbau der Polymeren begleitet werden, unbedingt notwendig die Reaktion mit geringen Strahlendosen durchzuführen. Insbesondere ist diese Forderung bei Schmelzhaftklebern unumgänglich, da sonst

gravierende Schädigungen des Unterlagematerials auftreten können, bsp.-weise bei Verwendung von PVC oder Hydratcellulose als Unterlagematerial. Die obere Grenze der Strahlendosis sollte 5 Mrad nicht überschreiten. Am günstigsten hat sich für diesen Zweck eine Elektronenbestrahlung erwiesen. Eine Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen im mittleren Spannungsbereich (300-500 kV) ist wirtschaftlich realisierbar. Die Eindringtiefe ist für die zur Herstellung von Selbstklebebändern oder -folien üblichen filmartigen verhältnismäßig dünnen Klebemittelbeschichtungen völlig ausreichend.

In der DT-OS 1 934 138 werden spezielle Polymerisate beschrieben, die durch geringe Elektronen-Strahlendosen bis zu 5 Mrad stark vernetzt werden können und zur Herstellung nicht-klebender Beschichtungen und als Oberflächenschutz vorgeschlagen werden. Hierbei handelt es sich um Carboxylgruppen tragende Polymerisate, die durch Umsetzung mit monomerem Glycidylacrylat einer polymeranalogen Reaktion unterworfen werden, wobei Polymerisate resultieren, die Seitenketten mit endständigen Doppelbindungen tragen. Diese Produkte lassen sich durch energiereiche Strahlen leicht vernetzen. Für die Anwendung bei Schmelzhaftklebern ist dieses bekannte Verfahren sehr umständlich. Außerdem ist zu befürchten, daß nicht umgesetztes Glycidylacrylat bei der zum Auftrag aus der Schmelze erforderlichen thermischen Belastung leicht eine Vergelung der Schmelze auslöst, wodurch ein gleichmäßiger Klebstoffauftrag nicht mehr möglich ist.

In der deutschen Offenlegungsschrift (DT-OS) 2 131 059 wird ein Verfahren zur Vernetzung von Schmelzhaftklebern mittels Elektronenstrahlen beschrieben. Als für dieses Verfahren verwendbare Klebstoffe werden niedrigmolekulare Acrylpolymerisate, beispielsweise Polymerisate von Alkylacrylaten und -methacrylaten, sowie Copolymerisate von Acrylverbindungen, wie Copolymerisate von Butylacrylat mit Vinylacetat oder von

2-Äthylhexylacrylat mit Vinylacetat und Acrylsäure, vorgeschlagen. Als zusätzliche weichmachende Bestandteile, die die Schmelzviskosität des Haftklebers herabsetzen und beim anschließenden Bestrahlen einpolymerisieren sollen, können diesen Klebstoffen bis zu etwa 20 Gew.-% monomere Verbindungen mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen zugesetzt werden. Beispiele für derartige Verbindungen sind:

Polypropylenglykol-dimethacrylat, Trimethylolpropan-trimethacrylat und Polybutadiene von niedrigem Molekulargewicht und mit endständigen Carboxylgruppen. Außerdem soll dem Klebstoff vor seiner Verarbeitung eine genügende Menge eines thermischen Stabilisators zugesetzt werden. Die in der DT-OS 2 131 059 beschriebenen Schmelzhaftkleber sollen vorzugsweise zum festhaftenden Verbinden von Holz, Papier, Kunststoff, Textilien und anderen Materialien und zur Herstellung von Laminaten verwendet werden.

Eine Nacharbeitung des in der DT-OS 2 131 059 beschriebenen Verfahrens hat ergeben, daß bereits das Einmischen geringer Mengen von Monomeren in die hochviskose heiße Polymer-schmelze große Schwierigkeiten bereitet, zumal bei den für das Schmelzen erforderlichen relativ hohen Temperaturen (allgemein über 120° C) die einzumischenden Monomeren, solange diese wegen unzureichender Mischungsverhältnisse konzentriert vorliegen, anpolymerisieren und dadurch bedingt bereits vor dem Beschichten Gelarteile in der Schmelze bilden, die die Durchführung einer gleichmäßigen Beschichtung der Unterlage unmöglich machen.

Aufgabe der Erfindung war daher die Entwicklung und Auf-findung eines Verfahrens zur Vernetzung von Schmelzhaftklebern auf der Basis von Acrylsäureester-Homo- oder -Copolymerisaten, das sich leicht und wirtschaftlich durchführen läßt und das die beschriebenen Nachteile der bekannten Vernetzungsverfahren überwindet.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die geschilderten Schwierigkeiten der bekannten Vernetzungsverfahren dann nicht mehr auftreten und die zur Erzielung einer gleichmäßigen Beschichtung unerwünschte Gelbildung in der Schmelze vermieden werden kann, wenn man die als Schmelzhaftkleber verwendeten Acryl- oder Methacrylsäureester-Homo- oder Copolymerisate in Form eines Perlpolymerisats herstellt, dem das Perlpolymerisat enthaltenden Reaktionsgemisch aufeinanderfolgend zunächst eine geringe Menge eines Inhibitors und anschließend eine geringe Menge eines flüssigen monomeren mehrfunktionellen Acryl- oder Methacrylsäureesters als Vernetzungshilfsmittel hinzusetzt, das perlenförmig angefallene Polymerisat abfiltert, verknetet, zu einer homogenen Schmelze aufschmilzt und auf eine biegsame Unterlage aufstreicht, worauf die mit dem Klebstoff-Film gleichmäßig beschichtete Unterlage alsdann einer kurzfristigen Bestrahlung mit energiereichen Strahlen von geringer Dosis unterworfen wird. Es konnte nicht vorhergesehen werden, daß erstens durch Zusatz einer geringen Menge von an sich bekannten Inhibitoren zu einem als Perlpolymerisat hergestellten Polymerisat die Neigung des als Vernetzungshilfsstoff zugesetzten Monomeren zur Anpolymerisation weitestgehend verhindert wird, zweitens eine gleichmäßige Verteilung der monomeren Vernetzungshilfsstoffe in dem hochmolekularen Polymerisat bewirkt wird und drittens durch den Inhibitorzusatz die Vernetzungsausbeute sich nicht wesentlich verringert.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Selbstklebebändern oder -folien hoher Scherfestigkeit, bei dem eine gegebenenfalls mit Weichmachern, Klebharzen und/oder anderen Zusatzstoffen versetzte Klebmasse auf der Basis von Acrylsäureester-Homo- oder Copolymerisaten im geschmolzenen Zustand auf eine biegsame Unterlage aufgetragen und auf dieser durch Bestrahlung mit energiereichen Strahlen vernetzt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zunächst durch radikalische Polymerisation in der Wärme - ge-

gegebenenfalls unter Verwendung eines Reglers - ein Perlpolymerisat aus einem oder mehreren Acryl- und/oder Methacrylsäurealkylester (n) mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, im Alkoholrest herstellt, wobei der bzw. die Acryl- und/oder Methacrylsäurealkylester bis zur Hälfte der gewählten Menge durch niedere Vinylester, wie Vinylacetat, und/oder bis zu etwa 10 Gew.-% durch andere damit polymerisierbare Monomeren, wie Acrylnitril, ersetzt sein können, alsdann nach Beendigung der Polymerisation zu dem das Perlpolymerisat enthaltenden Reaktionsgemisch im Temperaturbereich zwischen 50 und 85° C 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines Inhibitors und nach etwa einstündigem Rühren bei der gleichen Temperatur 0,1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%, eines flüssigen monomeren mehrfunktionellen Acryl- oder Methacrylsäureesters mit mindestens zwei Ester-Gruppen im Molekül zusetzt, etwa 1 Stunde weiterrührt, daraufhin das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlt, das in Perlenform angefallene Polymerisat abfiltriert, unter langsamen Kneten zu einer homogenen Schmelze aufschmilzt, diese anschließend mittels üblicher Auftragsvorrichtungen auf eine biegsame Unterlage aufstreicht und auf dieser nach dem Erkalten durch kurzfristige Bestrahlung mit energiereichen Strahlen einer Dosis von 0,1 bis 5 Mrad, vorzugsweise einer Dosis von 1 bis 3 Mrad, vernetzt.

Die Herstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren verwendbaren Perlpolymerisate erfolgt in üblicher Weise nach den bekannten Methoden der Perlpolymerisation unter Verwendung von wasserunlöslichen bzw. in Wasser wenig löslichen Radikalbildnern (Initiatoren), wie z.B. Dibenzoylperoxid, Azoisobuttersäuredinitril. Falls erwünscht, können zur Erzielung eines niedrigen Polymerisationsgrades dem Monomerengemisch zusätzlich Regler, wie Tetrabrommethan oder Mercaptane, zugesetzt werden. Hierdurch können die Viskositäten der Polymerisate dem für Schmelzhaftkleber besonders geeigneten Bereich angepaßt

werden.

Als Monomere zur Herstellung der Perlpolymerisate können sowohl einzelne Acryl- oder Methacrylsäurealkylester mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, im Alkoholrest als auch Gemische aus mehreren Acryl- und/oder Methacrylsäurealkylestern von unterschiedlicher Länge des Alkylalkoholrestes innerhalb der angegebenen Grenzen verwendet werden. Vorzugsweise soll bei Wahl eines einzelnen Acryl- oder Methacrylsäurealkylesters als Ausgangsprodukt dieser oder bei der Verwendung eines Gemisches aus mehreren Acryl- und/oder Methacrylsäurealkylestern wenigstens die Hälfte der gewählten Ester mindestens 4 Kohlenstoffatome im Alkoholrest enthalten. Dabei kann bis 50 Gew.-% der gewählten Menge an Acryl- und/oder Methacrylsäurealkylestern im Monomerengemisch durch niedere Vinylester, insbesondere durch Vinylacetat, und/oder bis zu 10 Gew.-% durch andere damit copolymerisierbare Monomeren, wie Acrylnitril, ersetzt werden. Ein weiteres Beispiel für andere mit Acryl- bzw. Methacrylsäureestern und niedrigen Vinylestern copolymerisierbare Monomeren stellt Styrol dar. Letzteres kann jedoch, da ein größerer Gehalt an aromatischen Kernen im Polymerisat als Energieumwandler zu wirken vermag, nur bis zu 5 Gew.-% im Monomerengemisch eingesetzt werden.

Die Polymerisationsbedingungen zur Herstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren erforderlichen Perlpolymerisate müssen so gewählt werden, daß gut filtrierbare Polymerisatperlen gebildet werden, die eine einwandfreie Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch ermöglichen. Dies kann durch übliche, dem Fachmann geläufige Maßnahmen, wie z.B. durch Zusatz von Schutzkolloiden oder von feinverteilten Pigmenten oder dgl. zum Reaktionsansatz bzw. durch einfaches Ausprobieren erfolgen.

Als Inhibitoren, die dem das Perlpolymerisat enthaltenden Reaktionsgemisch nach erfolgter Polymerisation im Temperaturbereich zwischen 50 und 85° C in einer Menge von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, zugesetzt werden, können für das Verfahren gemäß der Erfindung beispielsweise 4-Methoxyphenol, Hydrochinon, 4-tert. Butylbrenzkatechin oder N-Phenyl- β -naphthylamin eingesetzt werden. Darüber hinaus sind andere bekannte, im Zusammenhang mit radikalischen Polymerisationsverfahren gebräuchliche Inhibitoren (Stabilisatoren) aus der Klasse der Chinone, Phenole, Amine, Nitroverbindungen oder Metallverbindungen innerhalb der angegebenen Grenzen für den vorstehenden Zweck geeignet.

Die als Vernetzungshilfsstoff im erfindungsgemäßen Verfahren in Mengen von 0,1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzten monomeren mehrfunktionellen Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit mindestens zwei Ester-Gruppen im Molekül (mehrfache Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen, die mindestens zwei Acryl- oder Methacrylsäurereste im Molekül aufweisen), die dem das Perlpolymerisat enthaltenden Reaktionsgemisch nach Einarbeitung des Inhibitors zugesetzt werden, können beispielsweise aus einer oder mehreren der folgenden Verbindungen bestehen: Diäthylenglykol-diacrylat, Tetraäthylenglykol-diacrylat, Tetraäthylenglykol-dimethacrylat, 1,4-Butandiol-diacrylat (Butandiol 1,4 - bis - acrylat), 1,6-Hexandiol-diacrylat, Polyäthylenglykol-dimethacrylat, Trimethylolpropan-triacrylat, Trimethylolpropan-trimethacrylat, Pentaerythrit-tetraacrylat. Diese Zusätze beschleunigen die Vernetzungsreaktion auch bei geringer Strahlenintensität in hohem Maße und ermöglichen allgemein eine ausreichende Vernetzungsdichte auch bei niedrigen Intensitäten. Hierdurch bedingt wird in dem als Schmelze aufgetragenen bestrahlten Klebstoff-Film eine weitgehende Verbesserung der Kohäsion erzielt, ohne gleichzeitige wesentliche Abnahme der Adhäsionswerte.

Durch das anschließend an das Abfiltrieren der Polymerisatperlen aus dem Reaktionsgemisch erfolgende Verkneten des Polymerisats in einer üblichen Knetvorrichtung wird eine noch weitere Feinverteilung des Monomerzusatzes im Polymerisat erzielt als sie durch die vorhergegangene Diffusion in die Polymerisatperlen bereits bewirkt wurde. Außerdem läßt sich durch Zumischen von Harzen die Viskosität der Schmelzen senken, so daß diese besser verarbeitet werden können. Die Harze können auch als Granulate bereits nach der Polymerisation vor dem Filtrieren dem Ansatz zugesetzt und eingerührt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polymerisate müssen nicht unbedingt bereits als solche selbstklebende Eigenschaften haben. Vielmehr können als Schmelzhaftkleber auch nichtklebende Polymerisate oder Copolymerisate verwendet werden, die erst durch Abmischung mit geeigneten klebrigmachenden Harzen selbstklebende Eigenschaften und den erwünschten Grad an Klebrigkeit erhalten haben. Als klebrigmachende Harze (Klebharze) können beispielsweise Keton-, Kolophonium-, Kohlenwasserstoff- und Terpenharze verwendet werden.

Als Füllstoffe, die nachträglich durch Kneten dem abfiltrierten Polymerisat zugesetzt werden, sind z.B. SiO_2 -Typen, Carbonate, Silikate und Oxide geeignet, wie insbesondere pyrogen gewonnenes Siliziumdioxid, Kieselerden, fein gemahlene Kreide oder neutrale Kaolin-Typen. Als Weichmacher können neben aromatischen, naphthenischen und paraffinischen Mineralölen Wachse, niedrigmolekulare Typen bekannter Elastomerer und/oder Harze sowie Ester mehrbasischer organischer Säuren eingesetzt werden, so daß hinsichtlich der Auswahl geeigneter Rohstoffe zur Herstellung der Klebmasse eine große Variationsbreite besteht. Weichmacher und gegebenenfalls Alterungsschutzmittel können - falls erwünscht - ebenfalls während des Knetvorgangs in das Polymerisat eingemischt werden.

Das Aufschmelzen der aus dem Perlpolymerisat so hergestellten Selbstklebmasse erfolgt in einem geeigneten Schmelzkessel, der mit Vorrichtungen zur Vermeidung des Überhitzens versehen ist. Die nach dem Aufschmelzen erhältliche homogene Schmelze, die im Temperaturbereich zwischen 130 und 200° C eine Viskosität von 20 000 bis 250 000 cp, vorzugsweise im Temperaturbereich von 140 bis 180° C eine Viskosität zwischen 28 000 und 150 000 cp, aufweisen soll, wird alsdann mittels bekannter Auftragsvorrichtungen auf eine biegsame Unterlage aufgestrichen. Hierfür ist ein Walzenauftragswerk mit Rakelvorrichtung geeignet. Bevorzugt kann der Auftrag der geschmolzenen Selbstklebmasse jedoch mittels eines Extruders mit Breitschlitzdüse durchgeführt werden, da bei dieser Auftragsart ein intensiver Kontakt der Schmelze mit dem Luftsauerstoff vermieden werden kann. Die Auftragsmenge beträgt je nach Art des gewählten Unterlagematerials 5 bis 200 g/m², vorzugsweise 10 bis 100 g/m², bezogen auf das Trockengewicht. Als Unterlagematerial für das Verfahren gemäß der Erfindung eignen sich Folien aus Kunststoffen oder modifizierten Naturstoffen, Gewebe, Papier, Metallfolien sowie Vliesstoffe der verschiedensten Art.

Als Strahlenquelle zur Durchführung der Bestrahlung der als Schmelze auf die Unterlage aufgetragenen Klebschicht stehen strahlende Isotope (für α , β , γ , n -Strahlen) und künstliche Quellen (Röntgenstrahlen, beschleunigte Elektronen, Protonen u.a.) zur Verfügung.

Für die Bestrahlung von flachen bahnförmigen Materialien, wie es Selbstklebebänder vor dem Konfektionieren darstellen, sind beschleunigte Elektronen im mittleren Spannungsbereich von 150 bis 500 kV besonders vorteilhaft, da ihre Eindringtiefe in der Größe der Materialdicke liegt. Solche Beschleuniger sind auf dem Markt erhältlich; sie zeichnen sich durch eine sehr gute Steuerbarkeit und hohe Zuverlässigkeit aus.

Die Bestrahlung wird vorteilhaft so ausgeführt, daß die mit der Klebmasse und dem zugemischten Vernetzungshilfsstoff beschichtete biegsame Unterlage in einem Abstand von 5 cm unter dem Strahlungs-Austrittsfenster des Beschleunigers entlanggeführt wird. Bei höheren Elektronenenergien (Beschleunigerspannungen von 300 bis 500 kV) ist zur Verbesserung der Strahlungsausbeute eine mehrfache Umlenkung der bestrahlten Bahn unter dem Strahler zweckmäßig.

Der Raum zwischen dem Strahler und dem Klebeband wird vorteilhaft mit sauerstofffreiem Inertgas (N_2 , CO_2 oder dgl.) gefüllt, so daß eine Entwicklung von gesundheitsschädigendem Ozon vermieden wird. Sein Einfluß auf den Vernetzungsgrad der Klebmasse ist im Bereich hoher Bestrahlungsstärken unwesentlich. Ebenso ist eine Abdeckung der Klebschicht mit Trennpapier, die zur Verbesserung der Handhabung vorgenommen werden kann, auf die Vernetzung ohne wesentlichen Einfluß. Die Geschwindigkeit, mit der das zu bestrahlende Klebeband an der Strahlenquelle vorbeigeführt wird, liegt gewöhnlich im Bereich zwischen etwa 5 und einigen 100 m/min. Sie ist abhängig von der Stromstärke des Beschleunigers. Besonders günstig ist es, durch eine Regeleinrichtung die Stromstärke des Beschleunigers in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Klebebandes so zu steuern, daß die absorbierte Dosis bei jeder Geschwindigkeit konstant bleibt. Neben beschleunigten Elektronen im mittleren Spannungsbereich können auch andere energiereiche Strahlen, wie z.B. γ -Strahlen aus einer Co^{60} -Quelle sowie allgemein als "ionisierende Strahlung" bekannte Strahlen zur Anwendung gelangen.

Als Maß für die absorbierte Strahlungsdosis dient das Mrad (1 Mrad = 1000000 rad). Das "rad" ist die Einheit der absorbierten Dosis, d.h. die pro Masseeinheit absorbierte Energie, und entspricht 100 erg pro Gramm.

Die Bestrahlung mit energiereichen Strahlen wird mit einer Dosis von 0,1 bis 5 Mrad, bevorzugt in einem Dosisbereich von 1 bis 3 Mrad, durchgeführt, also in einem Bereich, der zur Erzielung der erwünschten hohen Produktionsgeschwindigkeit für eine wirtschaftliche Klebeband-Herstellung als besonders günstig angesehen wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Selbstklebebänder oder -folien von hoher Scherfestigkeit, insbesondere bei höheren Temperaturen, erhalten, die in ihren Kohäsions- und Adhäsionseigenschaften den durch Lösungsmittelauftrag erhältlichen nicht nachstehen, die auch bei Verwendung poröser Unterlagen keinerlei Durchfettungserscheinungen zeigen und sich rückstandslos von damit beklebten glatten Oberflächen abziehen lassen. Durch Variation der Polymerzusammensetzung sowie durch Abmischung mit Harzen und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen lassen sich Schmelzhaftkleber für die verschiedensten Anwendungszwecke erstellen. Weitere Variationsmöglichkeiten bilden Strahlendosis und Beschleunigeranteil.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1

390 g Acrylsäure-2-äthylhexylester, 210 g Acrylsäuremethylester, 2,4 g Tetrabrommethan und 2,4 g Azoisobuttersäuredinitril wurden vermischt und in 600 ml Wasser dispergiert, dem zuvor 0,6 Gew.-% eines Polyvinylalkohols und 1,0 Gew.-% Natriumacetat zugesetzt worden waren. Diese Mischung wurde in einen Dreihalskolben, der mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Tropftrichter sowie mit einer Zuleitung für Stickstoff versehen war, eingefüllt. Nachdem der Sauerstoff aus dem Reaktionsgefäß durch Stickstoff verdrängt worden war, wurde der Ansatz auf 60 bis 63° C erhitzt und in diesem

Temperaturbereich die Polymerisation unter beständigem Rühren innerhalb von 4 Stunden durchgeführt. Nach Beendigung der Polymerisation wurden bei etwa 60°C zu dem das gebildete Perlpolymerisat enthaltenden Reaktionsgemisch 1,2 g 4-Methoxyphenol hinzugegeben und das Gemisch bei etwa 60°C eine Stunde lang weitergerührt. Anschließend wurden dem Gemisch bei der gleichen Temperatur 30 g (bzw. 12 g) Trimethylolpropan-trimethacrylat zugesetzt und nochmals etwa eine Stunde weitergerührt. Dann wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen Polymerisatperlen wurden aus dem Reaktionsgemisch durch Filtrieren abgetrennt, kurz mit Wasser gewaschen, in eine Knetvorrichtung gegeben und dort unter Erwärmen verknetet. Dabei verdampften Spuren von anhaftendem Wasser ohne Schwierigkeiten. In einem Schmelzkessel mit indirekter Beheizung wurde die erhaltene Masse zu einer homogenen Schmelze aufgeschmolzen und mittels eines beheizten Extruders mit Breitschlitzdüse im geschmolzenen Zustand bei 140 bis 160°C in einer Schichtstärke von etwa 30 g/m^2 auf mit einer dünnen Gradierschicht überzogene Folien aus Polyäthylenterephthalat (Polyester-Folie) aufgestrichen. Die mit der Klebschicht versehenen Folien wurden anschließend mit beschleunigten Elektronen unterschiedlicher Dosis (1,5 und 3,0 Mrad) in der Weise bestrahlt, daß der jeweilige Klebestreifen im Abstand von 5 bis 10 cm mit einer Geschwindigkeit von etwa 20 m/min unter der Strahlenquelle durchgeführt wurde. Als Strahlenquelle diente ein Gleichstromelektronenbeschleuniger mit einer Spannung von 320 kV und Stromstärken zwischen 20 und 50 mA.

Als Maß für den Grad oder das Ausmaß der jeweils durch die Bestrahlung erzielten Vernetzung in Abhängigkeit von Art und Menge des gewählten Vernetzungshilfsmittels und der angewendeten Bestrahlungsdosis wurde der in Toluol nach erfolgter Vernetzung unlösliche Anteil der Klebmasse (Gelanteil) bestimmt.

Zur Messung des Gelanteils wurden 50 cm^2 des Musters etwa 16 Stunden lang in 80 ml Toluol unter schwacher Bewegung ausgewaschen und die Gewichte des Gels und der Klebmasse durch Wägen festgestellt. Der Gelanteil ist das prozentuale Gewichtsverhältnis zwischen trockenem Gel und trockener Klebmasse.

Um die Klebeigenschaften der erhaltenen Klebebänder und deren Änderung durch Bestrahlung beurteilen zu können, wurden 2 cm breite Muster der mit dem Haftkleber beschichteten Polyester-Folie jeweils vor und nach der Bestrahlung geprüft und die Klebkraft sowie der Zeitstandwert bei 20° und 100° C in Abhängigkeit von Art und Menge des eingesetzten Vernetzungsmittels und der angewendeten Strahlungsdosis ermittelt. Die Ergebnisse dieser Prüfung werden in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Vernetzungshilfs- mittel Trimethylolpropan- tri-methacrylat (Gew.-%)	Strahlen- dosis (Mrad)	Gelanteil (Gew.-%)	Klebkraft (p/cm)	Zeitstand- wert 100° C (min)	Zeitstand- wert 20° C (min)	Harzanteil (Gew.-%)	Auftrags- stärke d. Beschich. (g/m ²)
-	0		Spaltung	1	-	-	30
-	1,5	0,5	Spaltung	2	-	-	30
-	3,0	1,0	320	3	-	-	30
2	1,5	55	230	36-41	450-463	-	30
2	3,0	65	160	>3900	505-535	-	30
5	1,5	85	150	42-52	-	-	34
5	3,0	95	105	>3900	-	-	34
2	1,5	26	470	16-17	115-188	10("Piccovar L60")	32
2	3,0	40	350	20-32	350-400	10	32
2	1,5	26	490	12-13	169-205	20	31
2	3,0	35	410	23-27	711-749	20	31
5	1,5	47	330	21-22	400-469	10	30
5	3,0	60	275	19-22	447-472	10	30
2	1,5		550	15-22	350-395	10("AW2-Harz 510")	30
2	3,0		400	33-34	611-620	10	30
2	1,5	23	600	12-13	228-240	20	30
2	3,0	43	460	22-25	855-870	20	30
5	1,5	43	420	14-22	632-732	20	30
5	3,0	56	340	26-36	926-1160	20	30
5	1,5	34	420	10-11	450-481	20("Piccovar L60")	30
5	3,0	45	290	30-35	460-500	20	30

*) "Piccovar L 60" (Handelsprodukt der Pennsylvania Industrial Chemical Corp.) ist ein alkyldaromatisches Harz mit einem Erweichungspunkt (Ring und Ball) von 56°C; "AW 2-Harz 510" (Handelsprodukt der BASF) ist ein Cyclo-hexanonharz).

Zur Messung der Klebkraft wurden 2 cm breite Streifen der Klebefolie unter leichtem Druck auf mit Schmirgelpapier FePA-Körnung 240 in der vorgesehenen Verklebungsrichtung fein geschliffene und entfettete Stahlplatten (V2A-Stahl = Werkstoff Nr. 4541 nach Stahltafel) geklebt und fünfmal hin und her mit einer belasteten gummiüberzogenen Stahlwalze ($\varnothing = 50$ mm) überrollt (2 kg/cm Bandbreite, Rollgeschwindigkeit: 10 m/min). Der jeweilige Prüfstreifen wurde in einer Zugprüfmaschine von der Stahlplatte abgezogen und die dabei ermittelte Zugkraft, die erforderlich ist, um den verklebten Folienstreifen unter einem Winkel von 180° von der Stahlplatte abzuziehen, in Pond pro Zentimeter Bandbreite angegeben (Abzugsgeschwindigkeit: 30 cm/min). Verbleiben beim Abziehen größere Anteile der Klebemasse sowohl auf der Folie, als auch auf der Stahlplatte, dann ist die Kohäsivität (Kohäsion) der Selbstklebemasse zu gering: die Klebstoffschicht wird beim Ablösen gespalten. Dieser Effekt wurde in der Tabelle mit "Spaltung" angegeben.

Während für die gemessenen Klebkraftwerte vor allem die Adhäsion der Klebschicht von ausschlaggebendem Einfluß ist, hat für die ermittelten Zeitstandwerte neben der Adhäsion die Kohäsivität der Klebschicht wesentliche Bedeutung.

Zur Ermittlung der Zeitstandwerte (Holding Power) wurde eine 5 x 3 cm große und 1 mm starke Stahlplatte zunächst in Längsrichtung mit Schleifpapier poliert und mit heißem Benzin und Toluol gereinigt. Ein etwa 15 cm langer und 2 cm breiter Klebestreifen wurde auf die geschliffene und entfettete Stahlplatte so aufgeklebt, daß von der Kante der einen Schmalseite her eine Länge von 2,5 cm auf der Stahlplatte auflag. Das aufgeklebte Stück des Klebestreifens (Verklebungsfläche: $2 \times 2,5 \text{ cm}^2$) wurde dann durch einmaliges Hin- und Herrollen mit einer 2 kg schweren Rolle angedrückt. Das freie Ende des Streifens wurde anschließend bei senkrechter Aufhängung mit einem 800 p-Gewicht

(400 p/cm) belastet. Die Prüfung wurde bei 100° C ausgeführt und die Zeit bis zum Abfallen des Streifens (+ Gewicht) in Minuten gemessen. Ein entsprechender Test wurde unter gleichartigen Bedingungen bei Raumtemperatur (20° C) durchgeführt. Hierbei wurde abweichend von der Prüfung bei 100° C das freie Ende des Streifens mit einem Gewicht von 2 kp belastet. Der Zeitstandwert ist diejenige Zeit in Minuten, die bis zum vollständigen Abscheren des Teststreifens von der Stahlplatte unter dem Zug des Gewichtes verstreicht.

Die Auftragsstärke wurde durch Wägung gleich großer Stücke des unbeschichteten und des beschichteten Unterlagenmaterials bestimmt und in Gramm pro Quadratmeter angegeben.

Beispiel 2

Es wurde wie im Beispiel 1 beschrieben eine Klebmasse aus einem Perlpolymerisat aus Acrylsäure-n-butylester hergestellt, das nach dem ebenfalls im Beispiel 1 angegebenen Polymerisationsverfahren erhalten wurde. Versuchsdurchführung und Messungen erfolgten in der oben angegebenen Weise. Die Prüfergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Vern.-hilfsmittel Trimethylolpropan- trimethacrylat (Gew.-%)	Strahlen- dosis (Mrad)	Gel- anteil (Gew.-%)	Klebkraft (p/cm)	Zeitstandwert 100°C (min)	Zeitstandwert 20°C (min)
2	1,5	30	250	14-15	21-26
2	3,0	58	170	>3500	81-82
5	1,5	59	110	21-23	
5	3,0	75	90	>3500	>500

Beispiel 3

Ein Copolymerisat, das aus 40 Gew.-% Acrylsäuremethylester und 60 Gew.-% Acrylsäure-2-äthylhexylester unter Verwendung von Tetrabrommethan als Regler wie im Beispiel 1 beschrieben durch radikalische Polymerisation unter Bildung eines Perlpolymerisats synthetisiert wurde, zeigte bei 200°C eine Viskosität von 90 000 cp. Die relative Viskosität (η_{rel}^{*}) betrug 2,113. *) $\eta_{rel} = \frac{\eta_{Lösung}}{\eta_{Lösungsmittel}}$

Die Werte wurden bei 25°C gemessen. Die Lösungen enthielten 1 Gew.-% Polymer. Als Lösungsmittel diente Toluol. Die Prüfergebnisse der gemäß Beispiel 1 hergestellten Muster (Auftragsstärke der Klebbeschichtung jeweils 30 g/m²) zeigt nachfolgende Tabelle:

Vern.-hilfsmittel n-Butandiol 1,4 - bis -acrylat (Gew.-%)	Strah- len- dosis (Mrad)	Gel- anteil (Gew.-%)	Kleb- kraft (p/cm)	Zeitstand- wert 100°C (min)	Zeitstand- wert 200°C (min)
0	0	0	Spaltung	4	-
0	1,5	0	Spaltung	4	-
0	5,0	5	400	350-450	-
2	1,5	0	370	6	3
2	5,0	35	250	400-450	>1000
5	1,5	27	300	5	-
5	5,0	40	260	3800	>1000

Beispiel 4

Ein Copolymerisat aus 35 Gew.-% Vinylacetat und 65 Gew.-% Acrylsäure-2-äthylhexylester wurde gemäß Beispiel 1 durch radikalische Polymerisation als Perlpolymerisat hergestellt. Als Regler diente Tetrabrommethan. Die Viskosität der aus dem

- 23 -

Perlpolymerisat erhaltenen Schmelze betrug bei 160° C
48 000 - 50 000 cp. Die relative Viskosität lag bei 1,689.
Die Prüfergebnisse der gemäß Beispiel 1 hergestellten Muster
(Auftragsstärke der Klebeschichtung jeweils 30 g/m²) werden
in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Vern.-hilfsm. Trimethylol- propan-trimeth- acrylat (Gew.-%)	Strah- len- dosis (Mrad)	Gel- anteil (Gew.-%)	Kleb- kraft (p/cm)	Zeitst. wert 100°C (min)	Zeitst. wert 200°C (min)	Harzzusatz (AW 2-Harz 510) (Gew.-%)
0	3	-	Umspulen	-	-	-
2	1,5	-	190	-	-	-
2	3,0	64	140	-	90-102	-
2	1,5	18	650	-	-	10
2	3,0	40	355	-	180-190	10
2	1,5	0	650	3	31-35	20
2	3,0	25	470	11	300-350	20
5	1,5	28	350	9	300-310	-
5	3,0	45	270	14-17	420-430	-

"Umspulen" bedeutet: völliger Übergang der Klebschicht von
der Unterlage auf die Stahlplatte beim Abziehen des Klebe-
streifens.

Beispiel 5

Ein Copolymerisat wurde wie im Beispiel 1 beschrieben aus
37,5 Gew.-% Acrylsäuremethylester, 60,0 Gew.-% Acrylsäure-2-
äthylhexylester und 2,5 Gew.-% Acrylnitril durch radikalische
Polymerisation unter Verwendung von CBr₄ als Regler in Form

609822/0839

eines Perlpolymerisats hergestellt. Die Viskosität der aus dem Perlpolymerisat erhaltenen Schmelze betrug bei 200° C etwa 100 000 cp. Die relative Viskosität betrug 1,886. Die Prüfergebnisse der gemäß Beispiel 1 hergestellten Muster (Auftragsstärke der Klebeschichtung jeweils 30 g/m²) zeigt die folgende Tabelle:

Vern.-hilfsmittel Butandiol 1,4 - bis -acrylat (Gew.-%)	Strahlen- dosis (Mrad)	Gel- anteil (Gew.-%)	Kleb- kraft (p/cm)	Zeitstand- wert 100° C (min)
0	0	0	350	6
0	1,5	0	340	7
0	5,0	61	280	> 2400
2	1,5	20	290	25
2	5,0	68	260	> 2400

Beispiel 6

Ein Copolymerisat aus 40 Gew.-% Acrylsäuremethylester, 20 Gew.-% Acrylsäure-n-butylester und 40 Gew.-% Acrylsäure-2-äthylhexylester wurde wie im Beispiel 1 beschrieben durch radikalische Polymerisation unter Verwendung von Tetrabrommethan als Regler in Form eines Perlpolymerisats hergestellt. Die Viskosität der aus dem Perlpolymerisat erhaltenen Schmelze betrug bei 200° C ca. 180 000 cp. Die relative Viskosität lag bei 2,069. Abgemischt mit 20 Gew.-% eines Kohlenwasserstoffharzes ("Hercurez AR 100", Hercules Powder) betrug die Viskosität der Schmelze bei 200° C 150 000 cp. Die Prüfergebnisse der gemäß Beispiel 1 hergestellten Muster (Auftragsstärke der Klebeschichtung jeweils 30 g/m²) sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

- 25 -

Vern.-hilfsmittel Butandiol 1,4 - bis -acrylat (Gew.-%)	Strah- len- dosis (Mrad)	Gel- anteil (Gew.-%)	Kleb- kraft (p/cm)	Zeitstand- wert 100° C (min)	Harz- zusatz (Gew.-%)
0	0	0	330	7	-
0	1,5	0	330	6	-
0	5,0	9	290	11	-
0	0	0	530	5	20
0	1,5	0	480	5	20
0	5,0	0	470	6	20
2	1,5	0	270	42	-
2	5,0	75	220	>2400	-
2	1,5	0	440	6	20
2	5,0	38	370	90-100	20

Beispiel 7

Ein Copolymerisat aus 37,5 Gew.-% Acrylsäure-n-butylester, 37,5 Gew.-% Acrylsäure-2-äthylhexylester, 20 Gew.-% Vinylacetat und 5 Gew.-% Styrol wurde wie im Beispiel 1 beschrieben durch radikalische Polymerisation unter Verwendung von Tetrabrommethan als Regler in Form eines Perlpolymerisats hergestellt. Die relative Viskosität des Polymerisats betrug 2,298. Das Polymerisat wurde vor dem Auftrag mit 20 Gew.-% eines Kohlenwasserstoffharzes ("Hercurez AR 100", Hercules) vermischt. Die Viskosität des geschmolzenen Gemisches betrug bei 200° C 40 000 cp. Die Prüfergebnisse der gemäß Beispiel 1 hergestellten Muster (Auftragsstärke der Klebbeschichtung jeweils 30 g/m²) sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Vern.-hilfsm. Butandiol 1,4 - bis -acrylat (Gew.-%)	Strahlen- dosis (Mrad)	Gel- anteil (Gew.-%)	Kleb- kraft (p/cm)	Zeitstandwert 100°C (min)
0	0	-	640	3
0	1,5	0	550	3
0	5,0	6	410	7
2	1,5	1	650	4
2	5,0	51	400	66

609822/0839

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Selbstklebeebändern oder -folien hoher Scherfestigkeit, bei dem eine gegebenenfalls mit Weichmachern, Klebharzen und/oder anderen Zusatzstoffen versetzte Klebmasse auf der Basis von Acrylsäureester-Homo- oder -Copolymerisaten im geschmolzenen Zustand auf eine biegsame Unterlage aufgetragen und auf dieser durch Bestrahlung mit energiereichen Strahlen vernetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst durch radikalische Polymerisation in der Wärme - gegebenenfalls unter Verwendung eines Reglers - ein Perlpolymerisat aus einem oder mehreren Acryl- und/oder Methacrylsäurealkylester (n) mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, im Alkoholrest herstellt, wobei der bzw. die Acryl- und/oder Methacrylsäurealkylester bis zur Hälfte der gewählten Menge durch niedere Vinyl-ester, wie Vinylacetat, und/oder bis zu etwa 10 Gew.-% durch andere damit polymerisierbare Monomeren, wie Acrylnitril, ersetzt sein können, alsdann nach Beendigung der Polymerisation zu dem das Perlpolymerisat enthaltenden Reaktionsgemisch im Temperaturbereich zwischen 50 und 85°C 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines Inhibitors und nach etwa einstündigem Rühren bei der gleichen Temperatur 0,1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eines flüssigen monomeren mehrfunktionellen Acryl- oder Methacrylsäureesters mit mindestens zwei Ester-Gruppen im Molekül zusetzt, etwa 1 Stunde weiterrührt, daraufhin das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlt, das in Perlenform angefallene Polymerisat abfiltriert, unter langsamen Kneten zu einer homogenen Schmelze aufschmilzt, diese anschließend mittels üblicher Auftragsvorrichtungen auf eine biegsame Unterlage aufstreicht und auf dieser nach dem Erkalten durch kurzfristige Bestrahlung mit energiereichen Strahlen einer Dosis von 0,1 bis 5 Mrad, vorzugsweise einer Dosis von 1 bis 3 Mrad, vernetzt.

- 27 -

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Reaktionsgemisch vor dem Abfiltrieren der Polymerisatperlen zusätzlich Klebharze in granulierter Form zugesetzt werden.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zum Auftrag auf die Unterlage in Form einer Schmelze ein Perlpolymerisat verwendet wird, das im Temperaturbereich zwischen 130 und 200°C eine Viskosität von 20 000 bis 250 000 cp, vorzugsweise im Temperaturbereich von 140 bis 180°C eine Viskosität zwischen 28 000 und 150 000 cp, aufweist.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Perlpolymerisat verwendet wird, dem vor dem Auftrag im geschmolzenen Zustand weitere Zusatzstoffe, wie Weichmacher, Füllstoffe und Alterungsschutzmittel, zugemischt wurden.